

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 199 59 415 A 1

⑯ Int. Cl. 7:

C 08 J 5/06

C 08 L 63/00

C 08 L 67/06

// C08J 5/00

⑯ Aktenzeichen: 199 59 415.5

⑯ Anmeldetag: 9. 12. 1999

⑯ Offenlegungstag: 21. 6. 2001

⑯ Anmelder:

Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG, 84489
Burghausen, DE

⑯ Vertreter:

Schuderer, M., Dr., 81737 München

⑯ Erfinder:

Kohlhammer, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 84533 Marktl,
DE; Schmidt, Claudia, 84503 Altötting, DE;
Hashemzadeh, Abdulmajid, Dipl.-Chem. Dr., 84508
Burgkirchen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

EP 08 94 888 A1

Ref. 90-171634/23 zu AU 36659/89 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Verbindung von Fasermaterialien

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbindung von Fasermaterialien mittels einer pulverförmigen Bindemittel-Zusammensetzung. Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung des vorgebundenen Fasermaterials für die Herstellung von Kunststoff-Formteilen aus faserverstärkten, ungesättigten Polyesterharzen oder Epoxidharzen mittels Auslegen des vorgebundenen Fasermaterials, Tränken des Fasermaterials mit dem ungesättigten Polyesterharz oder Epoxidharz und Ausformen des Formteils.

DE 199 59 415 A 1

DE 199 59 415 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbildung von Fasermaterialien mittels einer pulverförmigen Bindemittel-Zusammensetzung. Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung des vorgebundenen Fasermaterials für die Herstellung von Kunststoff-Formteilen aus faserverstärkten, ungesättigten Polyesterharzen oder Epoxidharzen mittels Auslegen des vorgebundenen Fasermaterials, Tränken des Fasermaterials mit dem ungesättigten Polyesterharz oder Epoxidharz und Ausformen des Formteils.

Die Herstellung hochfester, flächiger Kunststoffteile, wie beispielsweise Automobilkarosserieteile, Bootsschalen, Flugzeigrümpfe, erfolgt bekanntlich häufig aus sogenannten ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen), die mittels Glas-, Aramid- oder Kohlenstoff-Fasern mechanisch verstärkt werden. Die Fasern werden dabei in Form von Geweben, Gelegen oder vorgebundenen Fasermatten (= Vliestoffe) eingesetzt. Beim Herstellprozeß werden die textilen Gebilde in die Formwerkzeuge drapiert und mit dem Reaktionsharz durchtränkt, wobei der in der Fasermatte vorhandene Vorbinder durch das im UP-Harz vorhandene Styrol angelöst oder aufgelöst wird. Infolgedessen verlieren die Matten ihre Eigensteifigkeit und lassen sich besser an die Werkzeugkonturen anpassen, wobei gleichzeitig das Durchtränken der Fasermatten mit dem Harz beschleunigt wird.

Bei dem genannten Herstellprozeß wurden bislang thermoplastische Polyesterpulver, insbesondere Polyesterpulver auf Basis von Bisphenol-A, als Vorbinder für die Fasermatten eingesetzt. Die Bisphenol-A-Polyester-Pulver werden dazu auf ein zuvor abgelegtes Glasvlies aufgestreut und bei der anschließenden Ofenfahrt aufgeschmolzen, so daß die Glasfasern an deren Kreuzungspunkten durch das geschmolzene Polymerpulver gebunden werden. Die derart vorgebundenen Glasmatten werden dann zur Verstärkung von UP-Harzen verwendet. Nachteilig bei diesen Vorbinder ist allerdings deren, für bestimmte Anwendungen, unzureichende Löslichkeit in monomerem Styrol.

Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich für Polymerpulver ist die Vorbildung von textilen Flächengebilden zum Zweck der Formgebung von Fasermatten bevor Injektionsharz appliziert wird, beispielsweise zum Preforming vor einem RTM-Prozeß (= Resin Transfer Molding). Hier kommt es vor allem darauf an, das Ausfransen der konfektionierten Fasermatte zu minimieren, die Formstabilität einer gegebenenfalls vorgeformten Fasermatte zu gewährleisten, und Unverträglichkeiten zwischen Preformbinder und Injektionsharz zu vermeiden.

Die AU-A 36659/89 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von vorgebundenen Fasermaterialien bei dem Glasfasern mit zwei unterschiedlichen Längen mit einer Drei-fach-Kombination als Bindemittel gebunden werden, welche styrollösliches Polyesterpulver, Polystyrolpulver und Polyvinylacetat-Dispersion enthält.

In der DE-A 26 04 544 werden styrollösliche Bindemittel als ungeeignete Bindemittel zur Verfestigung von Fasermaterialien beschrieben, welche mit einer Thermoplastschmelze weiterverarbeitet werden. Für diese Anwendung wird die Verwendung von Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen enthaltenden Polyacrylaten empfohlen, welche mittels Lösemittel- oder Substanzpolymerisation hergestellt werden. Von Emulsionspolymerisaten wird explizit abgeraten, da die darin enthaltenen oberflächenaktiven Substanzen den Binder verunreinigen und zu unerwünschten Nebeneffekten wie Verfärbung oder thermischem Abbau führen können.

Aus der EP-A 894888 sind Textilbinder auf der Basis von carboxylfunktionellen Polymerisaten, welche in Kombina-

tion mit Epoxid- oder Isocyanat-Vernetzer eingesetzt werden, bekannt. Auf Verfahren zur Herstellung von vorgebundenen, styrollöslichen Faserformteilen wird nicht eingegangen.

Es bestand die Aufgabe, einen pulverförmigen Vorbinder zur Verfügung zu stellen, der sich in einem styrolhaltigen UP-Harz möglichst rasch löst, aber sich auch zur Vorbildung in Prozessen eignet, bei denen vor allem die Verträglichkeit des Vorbinders mit dem Polyesterharz im Vordergrund steht.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Vorbildung von Fasermaterialien, wobei eine pulverförmigen Bindemittel-Zusammensetzung enthaltend

- 15 a) ein pulverförmiges Mischpolymerisat, erhältlich durch Emulsionspolymerisation und anschließender Trocknung, von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylaromaten und Vinylchlorid und von 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischpolymerisats, von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, carboxylgruppenhaltigen Monomeren, wobei das Mischpolymerisat eine Glastemperatur Tg oder einen Schmelzpunkt von größer 35°C, und gegebenenfalls
- 20 b) mindestens eine pulverförmige Verbindung, welche mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist, die mit den unter a) genannten Carboxylgruppen reagieren können, und einen Schmelzpunkt von 35°C bis 150°C aufweist,
- 25
- 30

mit dem Fasermaterial vermischt und ausgebreitet wird, oder das pulverförmige Bindemittel auf das ausgebreitete Fasermaterial aufgestreut wird, und anschließend das Fasermaterial mittels Temperaturerhöhung auf 50°C bis 250°C gebunden wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der vorgebundenen Fasermaterialien zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen aus faserverstärkten, ungesättigten Polyesterharzen mittels Auslegen des vorgebundenen Fasermaterials, Tränken des Fasermaterials mit dem ungesättigten Polyesterharz und Ausformen des Formteils.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des vorgebundenen Fasermaterials zur Herstellung von vorgeformten Flächengebilden ("preforming") und der Verwendung dieser vorgeformten Fasermaterialien zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffformteilen aus Reaktionsharzen wie beispielsweise Epoxidharzen.

Geeignete Mischpolymerisate sind solche auf der Basis von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, Vinylaromaten wie Styrol und Vinylchlorid. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa5 oder VeoVa9. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat.

Wesentlich ist, daß die Zusammensetzung des Mischpolymerisats so gewählt wird, daß eine Glastemperatur Tg oder ein Schmelzpunkt von größer 35°C, vorzugsweise von 55°C bis 150°C resultiert. Die Glasübergangstemperatur Tg und der Schmelzpunkt der Polymerisate kann in bekannter

Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massenbruch (Gew.-%/100) des Monomers n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Grad Kelvin des Homopolymeren des Monomer n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Bevorzugt sind Vinylester-Mischpolymerisate, Styrol-Mischpolymerisate und Acrylsäureester-Mischpolymerisate. Besonders bevorzugte Mischpolymerisate sind Vinylacetat/Ethylen-Mischpolymerisate, Vinylacetat/Vinylchlorid-, Vinylacetat/VeoVa5-, Vinylacetat/VeoVa9-Mischpolymerisate, welche jeweils 0.01 bis 25 Gew.-% der genannten carboxylgruppenhaltigen Monomereinheiten enthalten, und deren Zusammensetzung so gewählt wird, daß die obengenannten Glastemperaturen T_g bzw. Schmelzpunkte resultieren. Besonders bevorzugt sind auch Methylmethacrylat/Butylacrylat- und Styrol/Butylacrylat-Mischpolymerisate, welche jeweils 0.01 bis 25 Gew.-% der genannten carboxylgruppenhaltigen Monomereinheiten enthalten, und deren Zusammensetzung so gewählt wird, daß die obengenannten Glastemperaturen T_g bzw. Schmelzpunkte resultieren.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, carboxylgruppenhaltige Monomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an carboxylgruppenhaltigen Comonomereinheiten 0.01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischpolymerisats.

Gegebenenfalls können die Mischpolymerisate 0.01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischpolymerisats, noch Hilfsmonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamide, vorzugsweise Acrylamid, aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfinsäure, aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat und/oder aus der Gruppe der N-Methylol(meth)acrylamide sowie deren Ether wie Isobutoxy- oder n-Butoxyether enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mischpolymerisate jeweils 0.01 bis 2 Gew.-% Acrylsäure und/oder Acrylamid.

Die Herstellung der Mischpolymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von Emulgator, wie beispielsweise in der WO-A 94/20661 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil der vorliegenden Anmeldung sein soll. Zur Herstellung der Pulver wird die dadurch erhältliche Polymerdispersion getrocknet. Die Trocknung kann mittels Sprühtröcknung, Walzentrocknung, Gefriertrocknung oder durch Koagulation der Dispersion und anschließender Wirbelschichttrocknung erfolgen. Bevorzugt werden die Sprühtröcknung und die Walzentrocknung. Bevorzugt erfolgt die Herstellung des Mischpolymerisats und dessen Trocknung ohne Zusatz von Schutzkolloid.

Als Vernetzer geeignet sind pulverförmige Verbindungen, welche zwei oder mehr reaktive Gruppen enthalten, die mit Carbonsäuregruppen eine kovalente Bindung eingehen, mit einem Schmelzpunkt von 40°C bis 150°C. Geeignet sind Epoxide, Isocyanate, Primide, Organohalogenverbindungen, Aziridine, Carbodiimide, Oxazoline, Alkohole, Amine, Aminosilane, Aminoformaldehyde. Bevorzugt werden Verbindungen, welche zwei oder mehr reaktive Gruppen aus der Gruppe der Epoxide, Isocyanate oder Primide enthalten.

Beispiele für geeignete Epoxidvernetzer sind solche vom Bisphenol-A-Typ, das heißt Kondensationsprodukte von Bisphenol-A und Epichlorhydrin oder Methylepichlorhydrin. Derartige Epoxidvernetzer sind im Handel, beispielsweise unter den Handelsnamen Epicote oder Eurepox, erhältlich. Geeignete Diisocyanate sind ebenfalls gängige Handelsprodukte, beispielsweise m-Tetramethylxylen-Diisocyanat (TMXDI), Methylendiphenyl-Diisocyanat (MDI). Der Gehalt an Vernetzer beträgt im allgemeinen von 0.1 bis 10 25 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das pulverförmige Mischpolymerisat.

Üblicherweise werden Kombinationen aus dem Mischpolymerisat a) und dem Vernetzer b) eingesetzt. Dies gilt vor allem für Anwendungen in den hohe mechanische Festigkeit gefordert wird. In Anwendungen dagegen, wo die Styrolöslichkeit im Vordergrund steht kann auch ohne Vernetzerzusatz gearbeitet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die pulverförmige Bindemittel-Zusammensetzung noch einen Vernetzungskatalysator auf der Basis von organischen Verbindungen, welche quarternäre Gruppen von Elementen der 5. Hauptgruppe des PSE enthalten. Bevorzugt sind pulverförmige Katalysatoren, welche sich von Triphenylphosphonium-Halogeniden oder quarternären Ammoniumverbindungen ableiten. Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-Triphenylphosphonium-Bromid bzw. die entsprechenden Iodide und Chloride. Geeignet sind auch Triphenylphosphonium-Halogenide mit substituiertem Alkylrest wie 2-Carboxyethyl-, 3-Bromopropyl- oder Formylmethy-Triphenylphosphoniumbromid. Geeignete quarternäre Ammoniumverbindungen sind Tetrabutylammonium-, Benzyltrimethylammonium-, Methyltributylammonium-Salze. Die genannten Verbindungen sind im Handel erhältlich und werden vorzugsweise in Mengen von 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das pulverförmige Mischpolymerisat, eingesetzt.

In Anwendungen, in denen es auf die Schmelzflußcharakteristik ankommt, haben sich als Polymerisate a) solche bewährt, welche ein Molekulargewicht M_w von 60 000 bis 300 000 aufweisen. Das Molekulargewicht kann dabei in 40 dem Fachmann bekannter Art und Weise mittels Reglern, wie Dodecylmercaptan, während der Polymerisation eingestellt werden.

Die Herstellung der pulverförmigen Bindemittel-Zusammensetzung erfolgt durch Vermischen der pulverförmigen Komponenten in den angegebenen Mischungsverhältnissen. Hierzu können die bekannten Vorrichtungen zur Mischung von Pulvern eingesetzt werden.

Als Fasermaterial sind alle Fasern geeignet, die üblicherweise zur Verstärkung von faserverstärkten Kunststoffen herangezogen werden. Dazu zählen insbesondere Glasfasern, Polyamidfasern und Kohlenstoff-Fasern. Bei den Polyamidfasern werden Aramidfasern bevorzugt. Die Fasermaterialien können als Einzelfilamente oder als Garne, sogenannte Rovings, oder als Vliese, Gewirre oder Gelege eingesetzt werden. Die Fasern können sowohl jeweils für sich als auch in Form von Kombinationen untereinander eingesetzt werden, beispielsweise in Form von Mischgarnen oder Mischgeweben.

Zur Faserbindung wird die Pulverzusammensetzung im 60 allgemeinen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Fasergewicht eingesetzt.

Zur Herstellung der Formteile oder Flächengebilde kann dabei so vorgegangen werden, daß die Fasermaterialien mit der Pulverzusammensetzung vermischt werden und das Gemisch aus Faser und Pulver vor der Verfestigung mittels der üblichen Verfahren der Nonwoven-Technologie, beispielsweise mittels einer Luftlege-, Naßlege-, Direktspinn- oder

Krempelvorrichtung, ausgelegt wird. Gegebenenfalls kann die Faser/Pulver-Mischung kardiert werden. Anschließend wird mittels Temperaturerhöhung, vorzugsweise auf 130°C bis 250°C, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck und/oder Heißdampf das Fasermaterial gebunden.

Es kann auch so vorgegangen werden, daß vor der Verfestigung die Fasern flächenhaft ausgebreitet werden, wobei die Faser-Pulver-Mischung gegebenenfalls noch kardiert werden kann, oder ein Faser-Gelege, -Gewebe oder -Vlies ausgelegt wird. Anschließend wird die Pulvermischung in das ausgelegte Fasermaterial eingestreut; dabei werden Pulverstreuer, Walzenauftragssysteme und elektrostatische Sprühverfahren bevorzugt. Anschließend wird mittels Temperaturerhöhung, gegebenenfalls mittels Infrarotstrahlungsquelle oder Mikrowelle, vorzugsweise auf 130°C bis 250°C, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck und/oder Heißdampf, das Fasermaterial gebunden.

Die dadurch erhältlichen, vorgebundenen Fasermaterialien eignen sich als Halbzeug zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen, welches sich insbesondere durch eine gute und rasche Löslichkeit in Styrol auszeichnet. Bei dieser Anwendung wird zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen aus faserverstärkten, ungesättigten Polyesterharzen das vorgebundene Fasermaterial ausgelegt, anschließend mit dem ungesättigten Polyesterharz getränkt und schließlich das Formteil ausgeformt.

Ein weiterer bevorzugter Anwendungsbereich ist die Verfestigung von Glas-, Aramid- oder Kohlenstoff-Fasermatten in Form von Gelegen oder Geweben, Mischgelegen oder Mischgeweben mittels der Pulverzusammensetzung, wobei analog der obigen Verfahrensbeschreibung gearbeitet werden kann. Die damit erhältlichen, vorgebundenen Fasermaterialien werden beispielsweise zur Herstellung von faserverstärkten, epoxidgebundenen RTM-Formteilen (RTM = Resin Transfer Molding) oder SMC-Formteilen (SMC = Sheet Molding Composites) eingesetzt. Zur Herstellung von vorgeformten Flächengebilden ("preforming") kann das vorgebundene Fasermaterial in einem geeigneten Formwerkzeug, gegebenenfalls unter Anwendung von erhöhter Temperatur und Druck geformt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung eines carbonsäuregruppenhaltigen Polymerpulvers

In einem Reaktor mit 3 Liter Volumen wurden 838.8 g deionisiertes Wasser und 6.7 g Natriumlaurylsulfat vorgelegt und unter Stickstoff und Röhren auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Initiatorlösung (6.7 g Kaliumperoxodisulfat und 218.4 g Wasser) in den Reaktor gegeben und aus separaten Behältern wurden innerhalb von 4 Stunden folgende Zusammensetzungen in den Reaktor zudosiert:

Monomerdosierung 1 mit 67.3 g Methacrylsäure, 403.7 g Butylacrylat, 861.3 g Styrol und 6.7 g Dodecylmercaptan. Monomerdosierung 2 mit 67.3 g Wasser, 44.9 g Acrylamid (30%).

Initiatordosierung mit 217.6 g Wasser und 6.7 g Kaliumperoxodisulfat.

Nach den Dosierungen wurde ca. 2 Stunden bei 80°C nach-polymerisiert. Nach dem Abkühlen und dem Einstellen des pH-Wertes auf 8 mittels Ammoniak wurde die Dispersion sprühgetrocknet. Die Glastemperatur dieses Produktes lag bei 59°C.

Beispiel 2

Herstellung eines carbonsäuregruppenhaltigen Polymerpulvers

5 In einem Reaktor mit 3 Liter Volumen wurden 855 g deionisiertes Wasser und 6.7 g Natriumlaurylsulfat vorgelegt und unter Stickstoff und Röhren auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Initiatorlösung (6.7 g Kaliumperoxodisulfat und 217.4 g Wasser) in den Reaktor gegeben und aus separaten Behältern wurden innerhalb von 4 Stunden folgende Zusammensetzungen in den Reaktor zudosiert: Monomerdosierung 1 mit 67.2 g Methacrylsäure, 403.4 g Butylacrylat, 860.5 g Styrol, 6.7 g Dodecylmercaptan.

10 Monomerdosierung 2 mit 67.3 g Wasser und 28.0 g N-Methylolacrylamid (48%).

15 Initiatordosierung mit 217.4 g Wasser und 6.6 g Kaliumperoxodisulfat.

Nach den Dosierungen wurde ca. 2 Stunden bei 80°C nach-polymerisiert. Nach dem Abkühlen und dem Einstellen des pH-Wertes auf 8 mittels Ammoniak wurde die Dispersion sprühgetrocknet. Die Glastemperatur dieses Produktes lag bei 59°C.

25

Beispiel 3

Herstellung der Pulvermischung

98 g des carbonsäuregruppenhaltigen Polymerpulvers aus 30 Beispiel 1 wurde in einem Pulvermischer mit 2 g einer pulverförmigen, multifunktionellen Epoxidverbindung vermischt.

35

Beispiel 4

Herstellung der Pulvermischung

98 g des carbonsäuregruppenhaltigen Polymerpulvers aus 40 Beispiel 2 wurde in einem Pulvermischer mit 2 g einer pulverförmigen, multifunktionellen Epoxidverbindung vermischt.

45

Vergleichsbeispiel 5

Ein kommerzielles Polyesterpulver auf Basis eines ungesättigten Esters.

50

Vergleichsbeispiel 6

Ein kommerzielles Polyesterpulver auf Basis eines Bisphenol-A-Fumarats.

55

Vergleichsbeispiel 7

Ein kommerzielles Polyesterpulver auf Basis eines ungesättigten Bisphenol-Polyesters.

60

Herstellung einer Glasfasermatte

Zur Herstellung einer Glasfasermatte wurden Glasrohlinge statistisch auf einer Trägerplatte ausgebreitet und jeweils gleichmäßig mit einem Pulver aus den Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen bestreut. Der Pulverauftrag betrug jeweils 5 Gew.-%, bezogen auf das Fasergewicht. Zur Verfestigung wurde die Trägerplatte mit dem Faser/Pulver-Gemisch für 3 Minuten auf 210°C erhitzt, wobei das Pulver schmolz, die Fasern durchtränkte und an den Kreuzungspunkten miteinander verband. Die damit erhaltenen Faser-

matten zeigten keine Verfärbung.

Anwendungstechnische Prüfungen

Styrollöslichkeit

Zur Prüfung der Styrollöslichkeit wurden die Fasermatten auf einen Prüfkörper der Größe 10 × 15 cm zurechtgeschnitten, mit einem 100 g Gewicht behängt und vertikal in monomeres Styrol getaucht. Die Styrollöslichkeit wurde charakterisiert durch die Zeitspanne (in Sekunden) vom Zeitpunkt des Eintauchens bis zum Abreißen der Fasermatte.

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| Vorbinder | Styrollöslichkeit [s] |
|----------------------|-----------------------|
| Beispiel 1 | 8 |
| Beispiel 2 | 12 |
| Beispiel 3 | 13 |
| Beispiel 4 | 14 |
| Vergleichsbeispiel 5 | 130 |
| Vergleichsbeispiel 6 | 31 |
| Vergleichsbeispiel 7 | 34 |

Die Tabelle zeigt, daß bei erfindungsgemäßem Vorgehen deutlich bessere Styrollöslichkeit erhalten wird als mit herkömmlichen Vorbindern.

Verarbeitung nach dem RTM-Verfahren

Es wurde ein Kohlefasergelege ausgelegt, geerdet und das Pulver aus Beispiel 1 mittels elektrostatischem Sprühauftag in einer Menge von 5 Gew.-%, bezogen auf Fasergewicht, aufgebracht. In einer anschließenden Ofenfahrt bei 150°C/20 sec wurde die Matte vorverfestigt. Anschließend wurde die vorverfestigte Matte in einem Preßwerkzeug in eine halbkugelförmige Form gebracht.

Dieser Versuch wurde mit dem Pulver aus Beispiel 3 wiederholt, wobei anstelle von einem Kohlefasergelege ein Glasfasergewebe eingesetzt worden ist.

Die vorgebundenen und vorgeformten Gelege bzw. Gewebe waren formstabil und ließen sich problemlos ohne Formverlust in ein entsprechend geformtes Injektionswerkzeug überführen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbildung von Fasermaterialien, wobei eine pulverförmigen Bindemittel-Zusammensetzung enthaltend

a) ein pulverförmiges Mischpolymerisat, erhältlich durch Emulsionspolymerisation und anschließende Trocknung, von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylaromataten und Vinylchlorid und von 0.01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischpolymerisats, von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, carboxylgruppenhaltigen Monomeren, wobei das Mischpolymerisat eine Glastemperatur Tg oder einen Schmelzpunkt von größer 35°C und gegebenenfalls

b) mindestens eine pulverförmige Verbindung, welche mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist, die mit den unter a) genannten Carboxyl-

gruppen reagieren können, und einen Schmelzpunkt von 35°C bis 150°C aufweist, mit dem Fasermaterial vermischt und ausgebreitet wird, oder das pulverförmige Bindemittel auf das ausgebreitete Fasermaterial aufgestreut wird, und anschließend das Fasermaterial mittels Temperaturerhöhung auf 50°C bis 250°C gebunden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mischpolymerisat Vinylacetat-Ethylen, Vinylacetat-Vinylchlorid-, Vinylacetat-VeoVa5-, Vinylacetat-VeoVa9-, Methylmethacrylat-Butylacrylat-, Styrol/Butylacrylat-Mischpolymerisate, welche jeweils 0.01 bis 25 Gew.-% carboxylgruppenhaltige Monomereinheiten enthalten, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als ethylenisch ungesättigte, carboxylgruppenhaltige Monomere ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure copolymerisiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als pulverförmige Verbindung, welche zwei oder mehr reaktive Gruppen enthalten, ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Epoxide, Isocyanate, Primide, Organohalogenverbindungen, Aziridine, Carbodiimide, Oxazoline, Alkohole, Amine, Aminosilane, Aminoformaldehyde, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasermaterial Glasfasern, Polyamidfasern oder Kohlenstoff-Fasern eingesetzt werden.

6. Vorgebundene Fasermaterialien erhältlich mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verwendung der vorgebundenen Fasermaterialien gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen aus faserverstärkten, ungesättigten Polyesterharzen mittels Auslegen des vorgebundenen Fasermaterials, Tränken des Fasermaterials mit dem ungesättigten Polyesterharz und Ausformen des Formteils.

8. Verwendung der vorgebundenen Fasermaterialien gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen aus faserverstärkten, Epoxidharzen mittels Auslegen des vorgebundenen und gegebenenfalls auch vorgeformten Fasermaterials, Tränken des Fasermaterials mit dem Epoxidharz und Ausformen des Formteils.

9. Verwendung der vorgebundenen Fasermaterialien gemäß Anspruch 6, wobei das vorgebundene Fasermaterial in einem geeigneten Formwerkzeug, gegebenenfalls unter Anwendung von Temperatur und Druck geformt wird und nach Tränken mit einem Epoxidharz zu einem Kunststoff-Formteil verarbeitet wird.

10. Verwendung der vorgebundenen Fasermaterialien gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von RTM-Formteilen.

11. Verwendung der vorgebundenen Fasermaterialien gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von SMC-Formteilen.

12. Formteile erhältlich gemäß der Verwendung nach Anspruch 6 bis 11.

- Leerseite -